

# 糠醛渣综合利用技术研究进展

尹玉磊, 李爱民, 毛燎原

(大连理工大学环境学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** 糠醛渣是由生物质酸水解过程产生的有机废弃物, 综述了其在改良土壤、制取多孔吸附材料、培育作物、土地的复垦及其他方面的应用, 同时指出了糠醛渣在资源化利用过程中需要注意的问题。

**关键词:** 糠醛渣; 有机废弃物; 综合利用

中图分类号: TQ244

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0022-03

## Progress in utilization of furfural residue utilization technology

YIN Yu-lei, LI Ai-min, MAO Liao-yuan

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering (Ministry of Education), Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The organic waste of furfural residues is produced during biomass hydrolysis. Its applications in soil improvement, porous material, cultivation, land reclamation, etc., are summarized. The problems during the utilization of furfural residue are pointed out as well.

**Key words:** furfural residue; organic waste; utilization technology

糠醛渣是生物质类物质如玉米芯、玉米秆、稻壳、棉籽壳以及农副产品加工下脚料中的聚戊糖成分水解生产糠醛(呋喃甲醛)产生的生物质类废弃物<sup>[1]</sup>。中国每年产生的糠醛渣数量巨大。根据文献<sup>[2]</sup>报道, 每生产 1 t 糠醛就伴随有 12 ~ 15 t 糠醛渣产生, 我国目前大约有 200 多家糠醛生产厂家, 保守估计, 企业平均的年生产能力为 1 000 t, 我国糠醛渣年排放量将达到 240 万 ~ 300 万 t。糠醛渣作为生物质水解过程中产生的废弃物, 其盐分含量高、呈酸性, 其大量堆积会对大气、土壤、河流产生污染。糠醛渣作为一种生物质类废弃物含有大量的纤维素、半纤维素、木质素, 具有良好的再利用价值。因此, 合理地资源化利用糠醛渣, 消除其对环境的污染, 同时增加糠醛渣的经济附加值, 实现糠醛企业生产过程中的污染物零排放目标, 达到清洁生产、循环利用的目的, 是糠醛渣资源化利用亟需解决的问题。目前糠醛渣的资源化利用方向主要包括利用糠醛渣制取多孔吸附碳材料、改良碱性土壤、矿区土壤修复、农作物培育、化学加工等方向。

## 1 改良土壤

目前我国大概有 3 300 万  $\text{hm}^2$  ( $1 \text{ hm}^2 = 10\,000 \text{ m}^2$ ) 盐碱土以及大量的荒漠土, 盐碱化土壤碱化度高、易板结, 不利于作物的正常发育, 导致农作物产

量低而不稳<sup>[3]</sup>。盐碱地区的生态环境日益恶化, 水土流失严重, 风沙大, 荒漠化面积逐年增加, 严重影响了地区和国民经济的发展<sup>[4]</sup>。因此改良盐碱和荒漠化土地品质, 增加土地的可利用价值, 缓解人和土地之间的供求矛盾对维护国家安全具有重要意义。

糠醛渣作为一种生物质废弃物, 其本身含有的有机物质以及 N、P 等营养元素损失量极低。其中有机质质量分数 40%, N、P、K 质量分数分别为 3.4%、2.8%、1.9%, pH 为 2, 是一种高效有机肥和良好的调理剂<sup>[4]</sup>。应用糠醛渣作为土壤的改良剂会显著改善土壤的品质, 能使分散的土壤颗粒聚集到一起, 形成团粒状, 从而改善土壤结构, 改变土壤的 pH, 增加土壤中的有机物质。

20 世纪 90 年代初, 杨柳青等<sup>[5]</sup>以糠醛渣作为土地改良剂, 尝试对苏打盐渍地的改良, 结果表明其有明显的改土增产、培肥地力的作用。通过在 1 500 g 盐碱土中加入由 60 g 糠醛渣、25 g 石膏、5 g 硅酸铝配成的复合改良剂来优化重度盐碱土的理化性质。通过实验发现, 其明显改善了土壤理化性状, 加大了大粒径微团的数量, 使电导率、 $\text{Na}^+$  摩尔浓度以及碱化度降低<sup>[6]</sup>。岳中辉等<sup>[7]</sup>针对松嫩平原盐渍地土壤磷营养能力下降, 通过采用浅耕翻施用磷石膏、糠醛渣、有机肥, 结合星星草和羊草的种植来研究防止磷元素流失的方法, 结果表明糠醛渣的加入会增加

收稿日期: 2011-06-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07208-005-004)

作者简介: 尹玉磊(1985-), 男, 硕士生, xxyn2000@mail.dlut.edu.cn; 李爱民(1968-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为固体废弃物的处理与处置, 通讯联系人, 0411-84707448, leeam@dlut.edu.cn。

土壤中有有机磷、无机磷、全磷、速效磷,但磷酸酶活性的增加有限,其主要原因可能是糠醛渣施用量较少,另一方面也可能是糠醛渣本身不能促进土壤磷素的转化。将糠醛渣同羊粪、玉米秸秆、菜籽饼按照 10:5:4:1 的体积比经过高温发酵以  $45 \text{ t/hm}^2$  的施加量对灰棕土进行改良,实验结果表明,对土壤的理化性质和玉米产量及经济效益具有良好的影响,不但避免了用生活垃圾改良土壤所带来的重金属富集的问题,而且由于糠醛渣中的有机物质经过腐殖化过程产生的腐殖质中带负电荷的功能团会吸收金属离子,从而钝化重金属在土壤中的富集速度<sup>[8]</sup>。此外蔡阿兴等<sup>[3]</sup>利用糠醛渣对碱土的防治以及增产做了盆栽和微区方面的研究。罗成科等<sup>[9]</sup>通过研究不同糠醛渣的投加量对银川北部碱化土壤改良效果,寻求最佳的糠醛渣投放量。

研究表明,利用糠醛渣和以糠醛渣为原料发酵产生的有机物质再结合其他方法对盐碱地、沙漠的改性和增肥是可行的,并且糠醛渣作为一种废弃物其成本较低,同时因为糠醛企业在我国的分布范围比较广泛,因此其作为土壤改善剂,实用性强、适应性高。目前,这方面的研究主要在盆栽、试验田层次,应该向中试规模和应用层次推进,尽快使上述技术应用到糠醛渣的资源化利用当中。

## 2 制取多孔吸附材料

玉米芯等物质经过水解后产生的糠醛渣主要成分为纤维素、半纤维素、木质素等,碳元素质量分数达到 50%,将糠醛渣热解制取活性炭不但能够消除糠醛渣对周围环境的污染,还会提升糠醛渣的经济价值,降低企业成本,增加企业的竞争力。活性炭具有巨大的比表面积和良好的吸附能力,对糠醛厂产生的水、大气污染物具有一定的处理能力,同时为糠醛厂的清洁生产和可循环利用提供了有效途径。

20 世纪 70 年代,中科院大连物理化学研究所赵修松等<sup>[10]</sup>在  $250^\circ\text{C}$  炭化 2 h,  $820^\circ\text{C}$  下水蒸气活化 20 h 条件下,利用糠醛渣制取活性炭,并针对活性炭脱硫的性能要求进行  $\text{CO}_2$  改性,并且加入了羧甲基纤维素(CMC)作为黏结剂,增加其脱硫的稳定性和脱硫活性。经过对比发现,其比含碘脱硫炭成本降低 40%;汪坤<sup>[11]</sup>研究了磷酸、氯化锌及氢氧化钾作为活化剂采用化学法制备活性炭,并对比了不同活化方法的优劣,得出氯化锌活化法效果最佳;此外,有人利用磷酸活化法以糠醛渣为原料制备成本在 4 000 ~ 4 500 元,具备高吸附性的粉末状活性

炭<sup>[12]</sup>;汪南方等<sup>[13]</sup>则利用了微波结合碳酸钾化学活化法成功制备了活性炭,为糠醛渣制取活性炭提供了一种新途径;中国林业科学研究院的龚建平<sup>[14]</sup>在制备活性炭的过程中考虑到糠醛渣灰分含量高的特点,通过添加灰分促融剂使灰分质量分数控制在 6% 以内,增加了活性炭的综合性能。

通过对活性炭制备技术的研究,研究人员注重针对不同应用目的进行合理的改性研究。李媛等<sup>[15]</sup>以酚醛树脂为黏合剂将活性炭挤压成条,并以  $\text{CO}_2$  为活化剂热解制备球形活性炭,在“ $\text{SO}_2-\text{N}_2-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ ”体系中进行了  $\text{SO}_2$  脱除实验,并同颗粒活性炭以及活性炭纤维做了比较,实验证明,由于球形活性炭表面具有较少的 C—O,虽然比表面积、孔容比商业活性炭小,但是脱硫效果达到 87%,明显高于颗粒活性炭,并且球形活性炭具备更好的空气动力学性能,为糠醛渣制活性炭在脱硫方面的应用提供了理论和经济依据。王东旭等<sup>[16]</sup>利用水蒸气活化法在炭化温度  $450^\circ\text{C}$ ,活化温度  $800^\circ\text{C}$ ,水蒸气活化 30 min 后制得比表面积为  $442.74 \text{ m}^2/\text{g}$  的活性炭,并对糠醛生产过程中产生的废水进行脱色研究,发现活性炭在糠醛废水水温为  $50^\circ\text{C}$ ,投加量为  $10 \text{ g/L}$ ,搅拌 10 min 达到最经济的脱色效果,脱色率为 86.65%。糠醛制取活性炭以及对糠醛废水脱色的研究为糠醛企业内部的清洁生产提供了途径。

糠醛渣制取活性炭过程中应该注意几个问题:

- ①从清洁生产角度出发,将活性炭制取技术融合到企业的生产过程中,实现物质和能量的最大化利用;
- ②加强对糠醛渣储存管理,杜绝外界泥沙混入增加活性炭的灰分含量,提升活性炭品质;
- ③重视过程中能量的回收和活性炭的再生循环利用,降低成本,增加市场竞争力,避免二次污染。

## 3 培育作物

糠醛渣作为生物质类废弃物,其富含纤维素、半纤维素、木质素以及淀粉等高分子化合物,食用菌的菌丝在生长过程中会产生胞外酶去分解这些高分子碳水化合物转化为蛋白质。目前作为菌类培育基质的稻壳、棉籽壳等原料价格上涨、来源紧缺。采用糠醛渣作为基质解决了上述问题,此外经过改性后的糠醛渣可以大范围地应用在人工无土培育方面。

张雅麟<sup>[17]</sup>用糠醛渣替代玉米秸秆,通过同牛粪、炉渣、菇渣采用 0.25:0.35:0.15:0.25 的体积比来配制新的培养番茄的有机基质,经过研究发现,用糠醛渣研发的新基质毛管孔隙度、自然含水率、有机

质、速效磷、速效钾等指标均出现上升;徐长英等<sup>[18]</sup>运用糠醛渣替代棉籽壳在对平菇、金针菇、木耳研究基础之上对糠醛渣栽培灵芝的配方进行了对比试验,结果证明用 2 kg 糠醛渣、2 kg 棉籽壳、1 kg 麸皮、50 g 石膏的配比取得了不错的经济效益;徐湘云等<sup>[19]</sup>用质量分数分别为 72% 的糠醛渣(干)、20% 豆秸粉、5% 麸皮、1% 尿素、2% 石灰,采取 1:1.6 的混合水料比,将培养基的 pH 调整到 7.0 来培养平菇,已取得不错的实验效果。

糠醛渣作为棉籽壳、稻壳的替代产品应用于作物培育,在解决污染问题的同时缓解了供需矛盾,降低生产成本,实现双赢。但是糠醛渣作为水解后产物,含盐量高,本身呈弱酸性,在实际应用中应避免和解决这种特点对经济作物的影响。

#### 4 土地的复垦

煤炭和土地是人类生存至关重要的自然资源,在采矿过程中造成土地占用、塌陷和破坏,严重影响矿区周围的生态环境和当地群众的生活质量,因此对矿区土地的复垦工作的研究成为热点。目前复垦的方法有 2 种:一种为传统的土壤复垦法,这种方法需要覆盖大量的土壤,工期造价高,期限长,国内主要采用这种方法;另一种方法是正在研究的生物复垦法,运用火力发电行业产生的粉煤灰同糠醛生产过程中产生的糠醛渣为主要原料进行土壤的复垦。

冯永军等<sup>[20]</sup>、李芬等<sup>[21]</sup>将粉煤灰与糠醛渣以 4:1 的质量比例混合配备基质,对矿区土壤进行复垦,经过一段时间的转化,其有机物质、速效氮磷钾的质量含量均达到了中等肥力以上,盐分含量、pH 比较适合牧草、花卉、棉花、草坪的种植;张蕾娜等<sup>[22]</sup>利用糠醛渣同粉煤灰配制基质,采用盆栽研究玉米苗的生长条件,针对糠醛渣中盐分含量高、酸度高、有机质、速效氮钾高的特点,扬长避短,采用合理的淋洗方式降低混合基质中的盐分、酸度,取得良好的效果。

糠醛渣和粉煤灰经过一定比例混合,结合淋洗以及其他复垦方式,可以有效地修复土壤,并且在土壤修复过程中解决了粉煤灰、糠醛渣 2 种固体废弃物对环境的污染,并将其合理利用,实现污染物质的资源化利用。

#### 5 其他应用

糠醛渣作为生物质类废弃物不仅在以上几方面具有良好的应用前景,同时作为原料在化工、造纸、

黏合剂方面也有应用。

马万红等<sup>[23]</sup>运用糠醛渣在低压反应器中酸水解制取在医药、化工、纺织等行业有着广泛应用的乙酰丙酸,在制取过程中加入固体促解剂 MZ-93,极大地提高了乙酰丙酸的收率。此外也有利用造纸工艺结合糠醛渣的特点配抄瓦楞原纸,利用糠醛渣作为绝热板结合剂的添加剂来使用,可以得到足够强度的结合剂,但是加入量有限(8%)。此外这种黏合剂的防湿性能有待研究和加强,目前并未推广。

#### 6 总结

糠醛渣作为一种化工生产过程中产生的固体废弃物,因为其具备生物质的基本组分,因此在改良土壤、制备活性炭、堆肥、复垦等诸多方面有所应用,也取得了一些显著的成果,糠醛渣由于其本身具有酸性大、灰分高、盐分高的特点,在对其进行资源化利用过程中要注意扬长避短,在合理的经济范围内对其进行再利用,并且在利用过程中注意物质的循环利用和清洁生产,杜绝产生二次污染,实现真正的资源的再利用和过程的零排放。

#### 参考文献

- [1] 王素芬,苏东海,周凌云. 废物糠醛渣的农业利用研究进展[J]. 河北农业科学,2009,13(11):97-99.
- [2] 糠醛有机复合肥料联产新技术[J]. 中国科技信息,1998,(14):29.
- [3] 蔡阿兴,宋荣华,常运诚,等. 糠醛渣防治碱土及增产效果的初步研究[J]. 农业现代化研究,1997,18(4):240-243.
- [4] 田丽萍,徐敏,郑晓峰. 盐碱地改良及造林技术探讨[J]. 防护林科技,2005,(20):88-89.
- [5] 杨柳青,付明鑫. 糠醛渣对苏打盐渍土的改良效果研究[J]. 土壤肥料,1992,(1):13-16.
- [6] 杜伟光,康立娟,董宁. 吉林省西部重度盐碱土糠醛渣复合改良剂配方研究[J]. 河南农业科技,2010,(6):76-78.
- [7] 岳中辉,金建丽,孙国荣. 不同改良方法对盐碱土壤磷素营养的影响[J]. 植物研究,2004,24(1):49-52.
- [8] 秦嘉海,陈修斌,肖占文,等. 不同有机废弃物组合肥对灰棕荒漠土壤理化性质和玉米产量及经济效益的影响[J]. 干旱地区农业研究,2009,27(3):132-136.
- [9] 罗成科,吕雯,许兴,等. 利用糠醛渣改良银川北部碱化土壤的效果[J]. 江苏农业科学,2008,(3):232-234.
- [10] 赵修松,蔡光宇,王作周,等. 糠醛渣活性炭的制备和性能研究[J]. 林产化学与工业,1994,14(2):57-60.
- [11] 汪坤. 玉米芯糠醛渣制备活性炭的研究[J]. 广西轻工业,2010,(4):8-9.
- [12] 王育林,刘振法,杨维之,等. 利用糠醛渣生产高吸附性粉状活性炭[J]. 环境工程,1999,17(3):54-55.

氧化)的电极组成的铅酸电池。电池容量限制于负极,主要在于负极致密铅难于放电(由致密沉积层发展成海绵铅的充放电转化过程较缓慢);电池充电效率与充电电流关系为有极大值的曲线,而铅的沉积量有最优值,沉积更多的铅时活性物质利用率和容量均将下降;正极循环性能和硫酸的摩尔浓度很有关系,当硫酸摩尔浓度较高时,PbO<sub>2</sub>和碳的结合力差,容易脱落(如4 mol/L),而1.0~2.5 mol/L硫酸时结合力较高。这说明在适当的条件下,碳材料可以作为铅酸电池活性物质载体和集流体,但组配电池的特性与传统铅酸电池存在差异。Pettersson等<sup>[14]</sup>用旋转圆盘电极研究了碳(玻态碳)电沉积铅锡合金用作铅酸电池轻型板栅电极材料的可行性,结果显示碳包覆含锡合金层后,析氧电位较覆铅正移;当锡原子分数高于12%时,铅锡合金中会包含一种超固溶体相,该相氧化时形成的PbO层的导电性能比普通PbO好,而高锡相氧化不会形成PbO层。PbO钝化层是铅酸电池传统板栅钝化和早期容量损失的原因,因此包覆高锡的铅锡合金的碳材料可以用作铅酸电池轻型板栅。Hariprakash等<sup>[15]</sup>以柔性石墨片作为铅酸电池轻质板栅,该板栅机械加工出均匀的近六方排布的圆孔,电沉积包覆一层铅后再电沉积包覆一层耐腐蚀聚苯胺层,而后常规填铅和老化、化成。该板栅比传统铅板栅轻70%,组装了该板栅作为正负板栅的铅酸电池,C/5时比能量约40 W·h/kg。

这些研究表明,碳材料可以作为铅酸电池正负极的集流体,并可降低板栅在电池中的质量比例。比表面积不高的碳材料使用中和传统铅质板栅基本相同,对于循环性能的提高不明显。

## 2 多孔碳

研究表明,采用铅酸电池电极中添加惰性材料

的方法将活性材料有效分散后,可以抑制硫酸盐化<sup>[16]</sup>。因而可以推测,采用多孔碳担载活性材料既能降低板栅在电池中的重量比例、提高活性材料利用率,又能提高电池循环性能。因此研究多孔碳作为铅酸电池活性材料载体和集流体的文献越来越多。

### 2.1 网状玻璃态碳(RVC)

RVC是一种由玻璃态碳泡沫组成的三维网状(蜂窝状)微孔材料<sup>[17]</sup>,孔隙率可达90%~97%,密度小(0.03 g/cm<sup>3</sup>),具有较高的化学稳定性、比表面积和导电率。

20世纪90年代,Czerwiński等<sup>[8-9]</sup>在RVC表面分别进行了电沉积Pb和PbO<sub>2</sub>的试验。他们采用了2种方法制备RVC覆铅电极:①在RVC基体上沉积一层PbO<sub>2</sub>/Pb;②先在RVC基体上电沉积一层金属铂,然后再沉积一层PbO<sub>2</sub>/Pb。结果表明,RVC本身是化学性质很稳定的导体,不参与电化学反应过程,其表面电沉积的Pb和PbO<sub>2</sub>可用作铅酸电池活性物质。因此,RVC经表面包覆后可以作为正负极板栅集流体。

Pettersson等<sup>[18]</sup>研究了电沉积铅、锡及铅锡合金的RVC基体,纯铅和纯锡可形成结晶致密的镀层;锡共沉积铅可形成类似于纯铅的微观合金结构,铅的存在可以抑制镀层中枝晶的形成。Gyenge等<sup>[19]</sup>采用RVC为基体,通过电沉积铅锡合金(锡质量分数1%),将其作为铅酸电池的板栅集流体,可使铅酸电池的体积和质量有较大幅度的缩小和减轻,电池的比能量和活性物质利用率得到较大的提高,该文报道其组装的实验电池已循环超过500次、1500 h(137 cm<sup>2</sup>的电沉积铅锡合金网状玻璃态碳集流体制成正负电极组成的2 V富液电池)。Gyenge等<sup>[20]</sup>比较了使用RVC/Pb-Sn板栅与普通铸型板栅的电池的充放电性能,27.5 A/kg电流(活性物质)下

(上接第24页)

- [13] 汪南方,华坚,尹华强.微波辐照糠醛渣制备活性炭及其性能研究[J].环境污染与防治,2008,30(8):8-13.
- [14] 龚建平,邓先伦,朱光真,等.玉米芯水解制糠醛的废渣制备活性炭新工艺研究[J].林产化学与工业,2010,30(6):97-101.
- [15] 李媛,尹华强,裴伟征,等.糠醛渣球形碳的制备及脱硫性能[J].资源开发与市场,2005,21(6):489-490.
- [16] 王东旭,李爱民,毛燎原,等.糠醛废渣制备活性炭对糠醛废水的脱色研究[J].环境科学研究,2010,23(7):908-911.
- [17] 张雅麟.有机基质在番茄无土栽培中的应用研究[J].吉林农业,2011,(2):130-131.

- [18] 徐长英,陈乃光,宋维春,等.糠醛渣栽培灵芝试验[J].山东农业科学,1999,(4):26.
- [19] 徐湘云,李德舜,张英.糠醛渣栽培平菇的技术研究[J].环境污染与防治,1996,18(1):37-38.
- [20] 冯永军,李芬,王晓玲,等.深陷废弃地复垦新途径探讨[J].中国土地科学,2004,18(5):44-47.
- [21] 李芬,冯永军,王兆峰,等.一种新型复垦地再造耕作层材料[J].土壤通报,2005,36(4):635-637.
- [22] 张蕾娜,冯永军,王兆峰.新型土地复垦基质配比试验及盐分冲洗定额研究[J].农业工程学报,2004,20(4):68-72.
- [23] 马万红,张培宗,毛陆原,等.糠醛渣生产乙酰丙酸新工艺的研究[J].化工时刊,1993,(3):28-31. ■